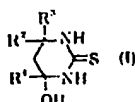


ethanol on the steam bath. Evapn. gives the maleate salt. Prepn. of amidrazones: a soln. of 2.0 g. 2-phenyl-4,6-diamino-5-nitrosopyrimidine and 0.7 g. malononitrile in 30 ml. pyridine is heated at 90-5° 4 hrs. The mixt. is evapd. in a rotating flash evaporator to 1/2 vol. and dild. with 100 ml. H₂O. The solid is collected by filtration, washed with H₂O, and recrystd. from aq. dimethylformamide to give 2-phenyl-4,7-diamino-6-cyanopteridine, m. above 360°. A suspension of 1 g. of this material in 100 ml. anhyd. EtOH with 1 g. hydrazine is heated at reflux until a clear red soln. results. The mixt. is cooled and H₂O added to sep. a yellow solid, 2-phenyl-4,7-diamino-6-pteridineamidrazone, m. 287° (decompn.) (aq. dimethylformamide). A suspension of 1 g. 2-phenyl-4,7-diamino-6-cyanopteridine in 100 ml. anhyd. EtOH with 1 g. N-methylhydrazine is heated at reflux. Cooling and addn. of H₂O gives a yellow solid, 2-phenyl-4,7-diamino-6-pteridine-N-methylamidrazone, m. 310° (decompn.). This is purified by extr. with boiling EtOH and recrystd. from aq. dimethylformamide. The methylamidrazone (500 mg.) reacts with a stoichiometric amt. of maleic acid in EtOH on the steam bath to give the maleate salt. A suspension of 1 g. 2-phenyl-4,7-diamino-6-cyanopteridine in 150 ml. of anhyd. MeOH with 0.75 g. of unsym. dimethylhydrazine is heated at reflux several hrs. Cooling and addn. of H₂O gives 2-phenyl-4,7-diamino-6-pteridine-N-dimethylamidrazone. Similarly prepd. are 4,7-diamino-2-phenyl-6-pteridinecarboxylic acid hydrazide, 4,7-diamino-2-(p-chlorophenyl)-6-pteridinecarboxylic acid methylhydrazide, 4,7-diamino-2-(p-methoxyphenyl)-6-pteridinecarboxylic acid hydrazide, 4,7-diamino-2-(3-thienyl)-6-pteridinecarboxylic acid dibutylhydrazide, 4,7-diamino-2-(2-thienyl)-6-pteridinecarboxylic acid propylhydrazide, 4,7-diamino-2-(m-tolyl)-6-pteridinecarboxylic acid hydrazide, 4,7-diamino-2-(o-fluorophenyl)-6-pteridinecarboxylic acid methylhydrazide, 4,7-diamino-2-(m-aminophenyl)-6-pteridinecarboxylic acid hydrazide, 4,7-diamino-2-(α,α,α-trifluoro-p-tolyl)-6-pteridinecarboxylic acid methylhydrazide, 7-amino-4-methylamino-2-phenylpteridinecarboxylic acid methylhydrazide, 7-amino-4-dibutylamino-2-phenylpteridinecarboxylic acid hydrazide, 4,7-diamino-2-(4-pyridyl)-6-pteridinecarboxylic acid dimethylhydrazide, 7-amino-4-dibutylamino-2-phenyl-6-pteridinecarboxylic acid hydrazide, 4,7-diamino-2-(m-hydroxyphenyl)-6-pteridinecarboxylic acid methylhydrazide, 2-(p-chlorophenyl)-4,7-diamino-6-pteridineamidrazone, the amidrazone from the cyanopteridine of 4,6-diamino-2-(p-methoxyphenyl)-5-nitrosopyrimidine, m. 278° (decompn.) (of the pyrimidine), the N-isopropylamidrazone of the cyanopteridine formed by 4,6-diamino-5-nitroso-2-(p-methylphenyl)pyrimidine, m. 279-80° (decompn.) (of the pyrimidine), the N-methylamidrazone of the cyanopteridine formed from 4,6-diamino-2-(o-fluorophenyl)-5-nitrosopyrimidine, the hydrochloride of the N-dimethylamidrazone of 2-(m-methylphenyl)-4,7-diamino-6-cyanopteridine, 2-(o-butoxyphenyl)-4,7-diamino-6-pteridineamidrazone, 2-(m-bromophenyl)-4,7-diamino-6-pteridine-N-methylamidrazone, 2-(p-ethylphenyl)-4,7-diamino-6-pteridineamidrazone, 2-(m-bromo-p-methoxyphenyl)-4,7-diamino-6-pteridineamidrazone, 2-(o-butyl-m-methoxyphenyl)-4,7-diamino-6-pteridineamidrazone, 2-phenyl-7-amino-4-methylamino-6-pteridineamidrazone, 2-phenyl-7-amino-4-dibutylamino-6-pteridine-N-methylamidrazone. Cf. U.S. 2,963,479 (preceding abstr.).

Fred H. Fitts

Substituted 2-thiono-4-hydroxytetrahydropyrimidines. Chemische Werke Albert. Brit. 848,399, Sept. 14, 1960; Ger. Appl. May 10, 1958; 4 pp. A mixt. of mesityl oxide 30, thiourea 23, Na 1.5, and MeOH 75 refluxed 1 hr. yielded I (R¹ = R² = R³ = Me) 42 parts, m. 246-8° (iso-PrOH). Similarly prepd. from other α,β-unsatd. ketones (II) are the following I (R¹ = H; R¹, R², % yield, and m.p. given): Me, H, 34, 151-2°; Ph, Ph, 68, 178-80°; Me, 2-furyl, 37.5, 175-7°; Me, Ph, 92, 191-4°; Ph, α-quinolyl, 70, 273-5°; Ph, α-pyridyl, 19.1, 158-9°. β-Hydroxy ketones, e.g. AcCH₂CHMeOH, AcCH₂CHPhOH could be used in place of II.



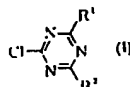
C. P. Lo

1,2-Bis(fluoroalkyl)-1,2,3,6-tetrahydropyridazines. Wil-

liam J. Chambers and Donald D. Coffman (to E. I. du Pont de Nemours & Co.). U.S. 3,023,208, Feb. 27, 1962, Appl. Feb. 9, 1960; 5 pp. A series of perfluoroazo compds. were prepd. and condensed with dienes to produce the title compds. Thus, 20 g. CF₃CN, 75 g. AgF, and 35 g. Br were heated in a bomb to 100° 1 hr., 150° 1 hr., and 250° 2 hrs., and the contents fractionated to give 60% C₂F₅N:NC₂F₅, b. 18-20°, 3-8% CF₃CF₂NBr, and 1% C₂F₅Br. Similarly were prepd. (nitrile, halogen, b.p. of azo compd., yield of azo compd., b.p. of haloimine, and yield of haloimine are given): C₂F₅CN, Br, 68-71°, 8 g. from 30 g., 55-61°, 1 g. from 30 g.; n-C₄F₉CN, Br, 100-12°, 84%, 75-7°, —; a mixt. of 70% n-C₄H₉CN, Br, and 30% isomers, 67-75°/0.2, 65%, —; H(CF₃)₂CN, Cl, 106-8°, 43%, 58, 8%; H(CF₃)₂CN, Cl, 85-6°/28, 37%, 100-2°, 23%; HCCl₂CF₃ CN, Cl, 75-9°/11, —; and Cl₂CCN, Cl, 62.5-5.0°/6, 19 g. from 40 g., 120-5°, 3 g. from 40 g. (CH₂:CMe)₂ (3.29 g.) and 6.64 g. F₂CN:NCF₂ (I) were sealed in a pressure tube, heated to 100-37 30 min., the product distd. in vacuo, and refractuated to give 4.47 g. 1,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridazine, b. 69°. I was similarly condensed with cyclopentadiene to give 68% of 1,2-bis(trifluoromethyl)-3,6-ethano-1,2,3,6-tetrahydropyridazine, b. 52°. Similarly were prepd. (substituents on pyridazine, yield, b.p./pressure, and n_D²⁰ are given): 1,2-(F₃C)₂, 9.53 g. from 20 g. I, 45°/46, 1.3528; 1,2-[H(CF₃)₂]₂, 55%, 105-6°/1.1, —; 1,2-(n-C₄F₉)₂, 66%, 70.5/4, —; 1,2-(Cl₂CF₂)₂, 4.5-Me, 44%, 59-60/1.1, —.

Chilton H. McDonnell

Substituted 6-chloro-1,3,5-triazines. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken. Brit. 892,421, Mar. 28, 1962; Neth. Appl. Apr. 5, 1957; 6 pp. Reaction of 2-butoxy- or 2-butylthio-4,6-dichloro-1,3,5-triazine (1 mole) with amines (2 moles) and thiols (1-1.2 mole) yielded the following I (R¹, R², % yield, and b.p./mm. given): BuO, iso-PrNH, 82, 127°/0.06; BuS, iso-PrNH, 78, 128-32°/0.05; BuO, BuS, 74, 122°/0.07; BuS, Me₂CHCH₂CH₂S, 82, 146-9°/0.1; BuO, n-C₆H₁₃S, 66, 135°/0.2. Cyanuric acid chloride (1 mole) and BuSH (2 moles) yielded I (R¹ = R² = BuS), b. 135°.



C. P. Lo

2-Chloro-4,6-di- and 2,4,6-tri(2,4-dichloroanilino)-s-triazines. N. V. Kozlova, D. F. Kutepov, D. N. Khokhlov, and A. I. Krymova. U.S.S.R. 143,808, Jan. 27, 1962, Appl. Feb. 14, 1961. The title compds. are prepd. from PhNH₂ and cyanuric chloride by chlorination of the intermediate 2-chloro-4,6-dianilino- and 2,4,6-trianilino-s-triazines until 2 Cl atoms are substituted in the aromatic nuclei of the final products. From Byul. Izobrel. 1962, No. 1, 25.

High purity melamine from urea. "Montecatini" Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica. Ital. 619,512, Oct. 22, 1959, Appl. Dec. 17, 1958; 16 pp. Into a 65-l. reactor, resistant to corrosion, was placed 120 kg./hr. of urea heated to 150°. The pressure of the reactor was 90 atm. and the temp. raised to 380°. The reaction product was led into cyclone separator where NH₃ and CO₂ were removed from fused melamine (I). Then counter-current in a stripping column, 1 kg. of I was brought in contact with 0.3 kg. of NH₃, collected in a receiver, and allowed to stand 3 hrs. in NH₃ soln. The product was removed and cooled by quenching with H₂O to give I of 99.5% purity. In all these operations the column and receivers were kept at the same temp. and pressure.

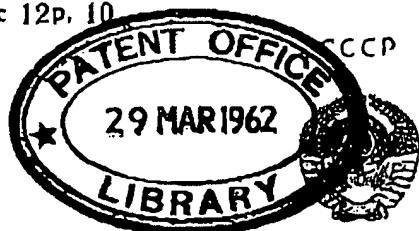
Henry Feuer

Quaternary ammonium compounds of substituted guanamines. Rohm & Haas Co. (by Leo S. Luskin). Ger. 1,103,343 (Cl. 12p), Mar. 30, 1961; U.S. Appl. Aug. 5, 1958; 6 pp. The title compds., [2-R¹R²R³NCYZC₂N₂(NH₂)₂·4,6]X (I), are prepd. by treating dicyandiamide (II) with [R¹R²R³NCYZCN]X (III) in the presence of a strong alk. catalyst and an inert volatile org. solvent at preferably 60-100°. Thus, III (R¹ = R² = R³ = Me, Y = Z = H, X = Cl) 324, II 204, and iso-PrOH 1500 is heated to boiling and 85% aq. KOH 14 in iso-PrOH 250 parts quickly added; the mixt. refluxed 3 hrs., the ppt. filtered off, and dried to give light brownish I (R¹ = R² = R³ = Me, Y = Z = H, X = Cl), m. 275-7°. Similarly prepd. are I (R¹, R², R³,

Best Available Copy

Класс 12р, 10

№ 143808



ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Подписная группа № 51

Н. В. Козлова, Д. Ф. Кутепов, Д. Н. Хохлов и А. И. Крымова

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-ХЛОР-4,6-ДИ и 2, 4, 6-ТРИ (2,4-ДИ-ХЛОРАНИЛИН) СИММЕТРИЧНЫХ ТРИАЗИНОВ

Заявлено 14 февраля 1961 г. за № 697555/23 в Комитет по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР

Опубликовано в «Бюллетене изобретений» № 1 за 1962 г.

2-хлор-4, 6-ди (2,4-дихлоранилин) симметричный триазин (I) и 2, 4, 6-три (2,4-дихлоранилин) симметричный триазин (II) являются хорошими стабилизаторами светостарения полихлорвиниловой смолы в изделиях. Соединение (I) не описано в литературе. Соединение (II) получают при взаимодействии 2,4-дихлоранилина с цианурбромидом, однако исходные продукты для этой реакции являются трудно доступными соединениями.

Предлагаемый способ получения соединений (I) и (II) в отличие от известных позволяет получить конечные продукты с высокими выходами. Для этого промежуточные продукты 2-хлор-4, 6-данилин и 2, 4, 6-трианилин—симметричные триазины хлорируют до содержания двух атомов хлора в ароматических ядрах целевых продуктов. Промежуточные продукты получают известным приемом, исходя из анилина и цианурхлорида, путем их конденсации.

Пример 1. Получение 2-хлор-4, 6-ди (2, 4-дихлоранилин) симметричного триазина (I).

а) получение 2-хлор-4, 6-анилин симметричного триазина.

В реактор с мешалкой и термометром загружают 50 г льда и 50 г воды и помещают его в ледяную баню. 10 г цианурхлорида растворяют в 50 мл ацетона при нагревании и этот раствор постепенно прибавляют в реактор при хорошем размешивании, так чтобы температура в реакторе не поднималась выше 5°. Затем в течение одного часа прибавляют 10,1 г анилина (температура при этом не должна быть выше 15°). После прибавления анилина вводят постепенно 4,34 г едкого натра в 25 мл воды с такой скоростью, чтобы реакция среды по фенолфталеину не была щелочной. Температуру в реакторе поднимают до 40—45° и продолжают перемешивание при этой температуре в течение двух часов. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают при температуре 70—80°. Получают 15,3 г (выход 95,0%) кристаллического вещества 2-хлор-4,6-анилин симметрич-

Best Available Copy

№ 143808

- 2 -

ного триазина с т. пл. 199—201°; после перекристаллизации из бензола т. пл. не меняется;

б) получение 2-хлор-4,6-ди (2,4-дихлоранилина) симметричного триазина.

В реактор с мешалкой, термометром, барботером и отводной трубкой помещают 20 г промежуточного продукта 2-хлор-4,6-анилин симметричного триазина; 1,5 л концентрированной уксусной кислоты и 22 г безводного ацетата натрия. Содержимое реактора размешивают и при температуре 20—25° пропускают 19,1 (100%) хлора в течение 4 час. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают при температуре 70—80°. Получают 23,5 г (выход 40,2%) вещества (I) с т. пл. 201—201,5°. Маточник используют для повторных реакций, при этом выход конечного продукта $C_{15}H_8N_5 - Cl_5$ — достигает 100%.

Найдено в %: N — 16,05; Cl — 40,02; 40,76.

Вычислено в %: N — 16,08; Cl — 40,70.

Пример 2. Получение 2, 4, 6-три (2, 4-дихлоранилина) симметричного триазина (II).

а) получение 2, 4, 6-трианилин симметричного триазина.

В реактор с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 50 г анилина и 500 мл бензола; нагревают смесь до кипения и через капельную воронку прибавляют в течение 1 час 18,45 г цианурхлорида в 200 мл бензола; затем нагревание продолжают в течение 2 час при размешивании. Смесь охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают горячей водой до отрицательной реакции на ион хлора и высушивают при температуре 100°.

Получают 32,8 г (выход 92,0%) белого кристаллического вещества 2, 4, 6-трианилин симметричного триазина с т. пл. 226—227°. После перекристаллизации из уксусной кислоты т. пл. — 228°.

б) получение 2,4, 6-три-(2, 4-дихлоранилин) симметричного триазина (II).

Реакцию проводят аналогично приему 1, пункт «в», при этом хлорирование последние два часа ведут при температуре 40°. Из 22,9 г 2, 4, 6-трианилин симметричного триазина и 31,8 г ацетата натрия, растворенного в 2,5 л уксусной кислоты, получают 20,0 г (выход 56,2%) соединения (II) с т. пл. 256°. После перекристаллизации из диметилформамида т. пл. продукта 259°. При проведении реакции из маточного раствора выход достигает 100%.

Предмет изобретения

Способ получения 2-хлор-4, 6-ди и 2, 4, 6-три (2, 4-дихлоранилин) симметричных триазинов из анилина и цианурхлорида, отличающийся тем, что, с целью получения высоких выходов конечных продуктов, полученные промежуточные продукты 2-хлор-4, 6-дианилин и 2, 4, 6-трианилин — симметричные триазины хлорируют до содержания двух атомов хлора в ароматических ядрах целевых продуктов.

Составитель описания А. В. Нечайкин

Редактор Н. И. Мосин

Техред Т. П. Курилко

Корректор И. А. Шпынева

Подп. к печ. 23.1.62 г.

Формат бум. 70×108/16

Объем 0,18 изд. л.

Зак. 223

Тираж 430

Цена 4 коп.

ЦБТИ при Комитете по делам изобретений и открытий
при Совете Министров СССР

Москва, Центр, М. Черкасский пер., д. 2/6.

Типография ЦБТИ Комитета по делам изобретений и открытий
при Совете Министров СССР, Москва, Петровка, 14